

A2



特許願 (特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願
昭和47年5月17日
特許庁長官 堀 土 久 殿

1. 発明の名称 光沢金属メッキ浴
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発明者
住 所 山口県下松市西並井町778
氏 名 有 限 公 司 (ほか2名)
4. 特許出願人
住 所 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号
名 称 東洋銅板株式会社
代 表 者 横 山 登 三 郎
5. 代理人
郵便番号 100
住 所 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号
東洋銅板株式会社内
氏 名 弁護士(6574) 小 林 正
6. 添付書類の目録
(1) 明 細 書 1通
(2) 願 書 副 本 1通
(3) 費 任 状 1通

47 048073



①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 49-11735
②公開日 昭49.(1974)2.1
③特願昭 47-48073
④出願日 昭47.(1972)5.17
審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

6735 42

12 A231.6

明 細 書

1. 発明の名称
光沢金属メッキ浴
2. 特許請求の範囲
(1) 亜鉛を主成分とした酸性浴に、水溶性のモリブデン、あるいはタングステンの化合物の少なくとも1種以上を金属として、0.05~7%添加し、さらに水溶性、あるいは水分散性のアルキルベタイン型、ラクリルベタイン型、アルキルピコリニウムクロライド、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジアミド、ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミンの有機化合物の少なくとも1種以上を合計0.5~20%含有する光沢金属メッキ浴。
(2) 亜鉛を主成分とした酸性浴に、水溶性のモリブデン、あるいはタングステンの化合物の少なくとも1種以上を金属として0.05~7%添加し、水溶性あるいは水分散性のアルキルベタイン型、ラクリルベタイン型、アルキルピコリニウムクロライド、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジ

アミド・ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミンの有機化合物の少なくとも1種以上を合計0.5~20%添加し、さらに水溶性のコバルト、鉄、ニッケルの化合物の少なくとも1種以上を金属として3~50%含有する光沢金属メッキ浴。

3. 発明の詳細な説明
本発明は、均一な鏡面光沢を有する光沢メッキを得るための電解法による酸性光沢メッキ浴に関するものである。

さらに詳しくは、普通炭素鋼の単板、またはストリップ鋼板(以下鋼板という)に亜鉛を主成分とし、モリブデン、タングステンの酸化物(以下水和酸化物を含む)の1種または2種以上をメッキ浴中に含有する光沢メッキを得るための酸性光沢メッキ浴、あるいは、さらに鉄、ニッケル、コバルトなどの金属あるいは化合物を1種または2種以上をメッキ浴中に含有する光沢メッキを得るための酸性光沢メッキ浴に関するもので、その目的は、メッキの外観はブリキ光沢を有し、裸の耐

食性がすぐれ、かつその表面に塗料を塗布した場合、塗膜密着性、耐食性、加工性などのすぐれた性質を有する光沢メッキ銅板を提供するものである。

従来、酸性電気亜鉛メッキ浴を用いて光沢を有する電気亜鉛メッキを得るために種々の方法があるが、それらはいずれも酸性電気亜鉛メッキ浴に光沢剤として有機添加剤を単独、あるいは複合して使用している。上述の有機添加剤にはゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、ブドウ糖、などがある。

しかし、これらはいずれも単に亜鉛の光沢化のみが目的であつて、耐食性、塗膜密着性の改善はみられず、白錆が目立ちやすく、満足な特性が得られないので、そのままでは使用できないのが実情である。

したがつて、これらの光沢亜鉛メッキを施したのちに、クロメート処理、あるいはリン酸塩処理、あるいは透明塗料を塗布するなどの後処理を行なっていることは公知の事実である。

も1種以上を加え、さらに水溶性、あるいは水分散性の有機光沢剤の少なくとも1種以上を添加したもの。(2)、(1)の浴にさらに水溶性、あるいは溶解性のコバルト、鉄、ニッケルの化合物の少なくとも1種以上を添加したものである。

本発明の主成分である亜鉛の化合物には、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、ホウフッ化亜鉛、酢酸亜鉛などが含まれる。モリブデン、タングステンの化合物にはモリブデン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩化モリブデン、タングステン酸のアンモニウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、酸化タングステンなどの水溶性、あるいは溶解性のものが含まれる。またコバルト、鉄、ニッケルの化合物としては、これらの硫酸塩、酢酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物などの水溶性あるいは溶解性のものが含まれる。また有機光沢剤としては、アルキルペタイン型、アルキルピコリニウムクロライド、ラウリルペタイン型、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジアミド・ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニル

上述の後処理のために、クロメート処理あるいはリン酸塩処理を施すと、光沢亜鉛メッキとは全く異なつた外観を呈する。すなわち、クロメート処理では黄金色を呈し、リン酸処理ではぶい灰色を呈し、そのみばえは著しく減少する。また透明塗料を施した場合、塗膜にブリストアが発生しやすく、光沢メッキであるが故に白錆が目立ちやすいので、このままでは使用できないのが実情である。

本発明はこれらの欠点を改善するもので、本発明の光沢メッキは、後処理を施さないで、前記のクロメート処理や、リン酸塩処理したものと同程度か、それ以上に耐食性がすぐれ、しかもブリーク光沢を有し、塗料を塗布した場合においても、すぐれた塗膜密着性と、加工性と耐食性を有するものである。

本発明の浴組成は、大別して2種類である。

(1) 水溶性あるいは溶解性の亜鉛の化合物を主成分とする酸性浴に、水溶性あるいは溶解性のモリブデン、またはタングステンの化合物の少なくと

アルコール、カチオン性ポリアミンの水溶性あるいは水分散性のものが含まれる。

添加量は、モリブデン、タングステンの化合物は、Mo, W, または Mo+W として 0.05~7% の範囲が適当である。0.05% 以下の場合には耐食性への効果はみられず、7% 以上になると外観は着色し、光沢は低下し、加工性も低下する。コバルト、鉄、ニッケルの化合物は、Co, Fe, Ni として 3~50% の範囲が適当である。これらを混合して使用する場合は、Co+Fe, Co+Ni, Fe+Ni, Co+Fe+Ni の組合せにおいても全量が 3~50% の範囲が適当である。3% 以下の場合には、添加の効果は認められない。50% 以上になると加工性が減少するので好ましくない。つぎに、有機光沢剤については 0.5~20% が適当である。1% 以下の場合には光沢化への効果は認められない。20% 以上になると、光沢は低下して、黒色に変化し、加工性が低下する。

その他の処理条件は一般に実施されている酸性電気亜鉛メッキの処理条件で十分である。

このようにして処理された光沢メッキの外観は、ブリキ光沢を有し、うすい黄色、あるいはうすい茶色を示す場合もある。このうすい着色は、添加元素や処理条件によつて異なる。

またメッキ組成は、浴組成(1)の場合は、亜鉛を主成分とし、モリブデン、タングスタンの酸化物の1種または2種以上を含み、浴組成(2)の場合は、さらに、鉄、ニッケル、コバルトなどの金属あるいは化合物の1種または2種以上を含有する。(1)と(2)から得られた光沢メッキ板の特性を比較すると、塗料を塗布して使用する場合、(1)には塗料の選択性がみられ、メラミン系の塗料の場合は(2)よりも悪い。

次に本発明による効果について公知の光沢亜鉛メッキ板と本発明の光沢メッキ板との耐食性を同一メッキ量で比較すると、JIS規格(Z-2371)による塩水噴霧試験では、赤錆発生までの時間は本発明の光沢メッキ板の方が2~4倍ですぐれた耐食性を示した。また塗膜密着性の劣化については、アクリル系の塗料を $200\frac{\mu}{cm}$ になるように塗

装焼付けしたのち、さらにカミソリで原板に達するように十字に切込みを入れたものを、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の光沢電気亜鉛メッキを施したものは1週間でブリストーが発生し、セロテープで剥離すると塗膜が全面剥離した。また公知の光沢亜鉛メッキにクロメート処理したものは1ヶ月でブリストーが発生したが、本発明のメッキをしたものは8ヶ月を経過してもブリストーの発生は認められず、セロテープによる塗膜の剥離も認められない。JIS規格(Z-2371)に規定された塩水噴霧試験においても流水試験の場合と同様に本発明のメッキ板は、公知の光沢亜鉛メッキや、その上にさらにクロメート処理をしたものよりもすぐれた塗膜密着性を示した。

このように本発明の処理を行なうと、耐食性にすぐれ、塗膜密着性の劣化が著しく抑制されるので、後処理のような別の操作が不要になり、単純化される利点もある。

なお、本発明の処理をしたのち、さらにクロメ

ート処理をする場合には相乗効果によつて、著しく耐食性と塗膜密着性が改善される。

このように耐食性と塗膜密着性が通常の光沢電気亜鉛メッキに比べてすぐれているのは、酸性メッキ浴中に含まれるモリブデン、タングスタン、コバルト、鉄、ニッケルなどの化合物がメッキ層中に酸化物あるいは金属、あるいは化合物として析出し、これらのうち、特に酸化物が特性を改善しているものと考えられる。

次に本発明の効果を実施例で詳細に説明する。

実施例1

鉄鋼板を常法の脱脂、酸洗を行なつたのち、本発明の処理をした。

本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	250%
硫酸アルミニウム	20%
硫酸ナトリウム	30%
タングスタン酸アンモニウム	
Wとして	5%

ジシアンジブミド・ホルム

アルデヒド	5%
温度	40℃
電流密度	20 $\frac{A}{dm^2}$
メッキ量	1.0 $\frac{g}{dm^2}$

得られたメッキは、Wの酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。塗膜密着性はアクリル系の塗料を $200\frac{\mu}{cm}$ になるように塗布焼付けしたのち、カミソリで原板に達するようにクロスカットを入れたものを、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の電気光沢亜鉛メッキ(本発明と同一メッキ量)の場合は、1週間でブリストーが発生し、セロテープで剥離すると塗膜が完全に剥離した。また上記の公知の電気光沢亜鉛メッキにクロムが $0.2\frac{\mu}{cm}$ になるようなクロメート処理をしたものは1ヶ月でブリストーが発生した。これに対して、本発明の処理板は8ヶ月を経過してもブリストーの発生は認められず、セロテープで剥離しても、塗膜の剥離は認められず、すぐれた特性を示した。

実施例 2

実施例 1 と同様に軟銅板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示すような本発明の処理を行なった。本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0 %
硫酸アンモニウム	15 %
硫酸コバルト Co.として	6 %
モリブデン酸アンモニウム	
Mo.として	0.25 %
ポリビニルアルコール	15 %
温度	40℃
電流密度	2.0 A/dm ²
メッキ量	1.0 μm

得られたメッキは、Mo、および Co の酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。塗膜密着性は、実施例 1 と同様にすぐれた特性を示した。耐食性は、試験法として、JIS 規格 (Z-2371) に規定された塩水噴霧試験を行なったところ、公知の 10 % のメッキ量の電気光沢亜鉛メッキは 15 時

着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

実施例 4

実施例 1 と同様に軟銅板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示すような本発明の処理を行なった。本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0 %
硫酸アンモニウム	15 %
タンタステン酸アンモニウム	
W.として	2 %
硫酸コバルト Co.として	6 %
カチオン性ポリアミン	1 %
温度	45℃
電流密度	2.0 A/dm ²
メッキ量	1.0 μm

得られたメッキは、W の酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

特開昭49-11735 (4)

間で全面に赤錆の発生が認められたが、本発明のメッキ板には 40 時間経過しても赤錆の発生は認められなかった。

実施例 3

実施例 1 と同様に軟銅板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示すような本発明の処理を行なった。本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0 %
硫酸アンモニウム	15 %
モリブデン酸アンモニウム	
Mo.として	0.25 %
硫酸ニッケル	
Ni.として	4.0 %
ベタイン型有機化合物	1.0 %
温度	40℃
電流密度	2.0 A/dm ²
メッキ量	1.0 μm

得られたメッキは、Mo の酸化物を含み、その外観は銀色のブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密

実施例 5

実施例 1 と同様に軟銅板を脱脂、酸洗を行なったのち、次に示すような本発明の処理を行なった。本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0 %
硫酸アンモニウム	15 %
モリブデン酸アンモニウム	
Mo.として	0.25 %
硫酸コバルト Co.として	6 %
ポリアクリレート共重合体	2.0 %
温度	45℃
電流密度	2.0 A/dm ²
メッキ量	1.0 μm

得られたメッキは、Mo の酸化物を含み、その外観はうすい茶色をおびたブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

7. 前記以外の発明者

住 所 山口県下松市大字末武中和田1349の1
 氏 名 神 田 勝 美
 住 所 山口県下松市東豊井1255
 氏 名 溝 部 孝 志